PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271367

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

---

(51)Int.Cl.	C08F299/06 C08F 2/48 C08F299/00 C08L 75/14 C09D 11/10 C09D175/04

---

(21)Application number :	04-073956	(71)Applicant :	DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing :	30.03.1992	(72)Inventor :	FUKUSHIMA NAOMI ICHINOSE EIJU ABE YOICHI ISHIKAWA HIDENORI

---

(54) ULTRAVIOLET CURING TYPE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, comprising an urethane bond- containing polymer composed of a vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester and an isocyanate compound and a polyfunctional methacrylate compound, etc., good in ground fouling resistance and useful as coatings, etc.

CONSTITUTION: The objective ultraviolet curing type resin composition is obtained by blending (A) a polymer, prepared by reacting a drying oil-modified epoxy ester modified with a vinyl polymer obtained by polymerizing 5-99.5wt.% at least one monomer such as an alkyl monoethylenically unsaturated carboxylate and an alkenylbenzene, etc., with 0.5-20wt.% monoethylenically unsaturated carboxylic acid and 0-30wt.% hydroxyalkyl monoethylenically unsaturated carboxylate with an isocyanate compound in the presence of an epoxy ester of a drying fatty acid and having urethane bond in the molecule with (B) a polyfunctional (meth) acrylate compound. This resin composition is remarkably improved in ink performance such as ground fouling resistance and usable as coatings.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

JP 5-271367
677,336

JP 5-271367

© 1993 Derwent Publications Ltd

93-365295/46 A18 G02 (A28 A82 A87) DNIN 92.03.30
*JP 05271367-A
DAINIPPON INK & CHEM KK
92.03.30 92JP-073956 *(93.10.19)* C08F 299/06, 2/48, C08L 75/14,
C09D 175/04, 11/10, C08F 299/00

UV-curable resin compsns. with improved greasing resistance - comprises mixt. of polymer having urethane bonds in its molecule and a polyfunctional (meth)acrylate cpd.

C93-161987

A(8-C7, 10-E1, 11-C2B, 12-B1L, 12-W7D) G(2-A2G, 2-A4A)

An UV-curable resin compsn. comprises:

(A) a polymer contg. urethane bonds in the mol. obtd. by reacting a drying oil-modified epoxy ester also modified with a vinyl polymer and an isocyanate cpd. and

(B) a polyfunctional (meth)acrylate cpd.

USE/ADVANTAGE

The UV-curable resin compsns. have much improved greasing resistance and are useful for paints and inks, esp. lithographic inks without using wetting water.

PREFERRED MATERIAL

The vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester is pref. obtd. by modifying with 50-99.5 wt.% of at least one of monoethylenic unsatd. carboxylic acid alkyl esters and alkenylbenzenes, 0.5-20 wt.% of a monoethylenic unsatd. carboxylic acid and 0-30 wt.% of a monoethylenic unsatd. carboxylic acid hydroxyalkyl ester in the presence of drying fatty acid epoxy ester.

PREFERRED COMPOSITION

The UV-curable resin compsns. opt. contain a photoinitiator or a photosensitiser.

EXAMPLE

50 pts.wt. 'Photomer 4072' (RTM a trifunctional acrylate) was added to 100 pts.wt. of a vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester resin with a nonvolatile component of 97% at 110°C and the mixt. was stirred. 0.8 pt.wt. tolylene diisocyanate was dropped in the mixt. at 90°C gradually to give a resin compsn. An ink using the resin compsn. had excellent greasing resistance. (5ppW169HWDwgNo0/0).

J05271367-A

earch Title: at20 User: cp[illegible]a'- ASHENAFI TESSEMA, N2-56
AN: 93-365295, Page 1 of 1, Mon Aug 5 14:32:28, VIEWED MARKED

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent which can be used for the object for coatings which carries out reaction hardening by UV irradiation, the object for ink, especially the lithography ink which do not use dampening water.
[0002]
[Description of the Prior Art] The lithography which occupies the mainstream of a printing method has many problems by using dampening water. For this reason, dampening water is not used at all in recent years, but the water-less lithography which uses silicone rubber as the non-streak section attracts attention. Although many oil based ink is used from the former, since the powder of ************ is required for the activity of this oil based ink and there is as ink for water-less lithography at fast curability, there is [a fault of immediately being unable to do] post processing etc. [no] As that to which the ultraviolet curing ink for lithography which carries out reaction hardening by UV irradiation in an instant cancels the fault which the above-mentioned oil based ink for lithography has, need is expanding non-absorber raw materials, such as a plastic sheet and surface treatment paper, in the field made into a printing hand-ed especially.
[0003] However, even if it uses such an ultraviolet curing ink, it is difficult to be stabilized and to obtain a print without dirt, and the approach (JP,63-280782,A, JP,1-115974,A) of adding the approach (JP,57-49073,A, 57-60394, 64-31879, 64-38486), the retarder thinner, or the petroleum solvent which adds silicon, silicon acrylate, or silicon modified resin to the conventional ultraviolet curing ink, the approach (JP,61-239982,A, 64-40581) using the resinous principle which has the specific structure of cross linkage, etc. are proposed. However, in these ink, there is a problem that either of many physical properties, such as adhesion required of the rheology property needed for printing ink, ultraviolet-rays hardenability, and a hardening coat, reinforcement, and an odor, is checked, and development of the ink which was more excellent in quality is demanded.
[0004]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to provide the object for ink excellent in the trouble, especially greasing-proof nature of ink, and a list with the ultraviolet curing mold resin constituent which can be used for coatings conventionally [this].
[0005]
[Means for Solving the Problem] then, a situation which this invention persons mentioned above -- taking an example -- in addition -- and it finds out that collimation is doubled with the technical problem which invention which was mentioned above tends to solve, ink engine performance, such as greasing-proof nature, is substantially improved as a result of repeating examination wholeheartedly, and an ultraviolet curing mold resin constituent useful at **** usable also as an object for coatings can be offered, and came to complete this invention.
[0006]
[Elements of the Invention] Namely, this invention is an ultraviolet curing mold resin constituent which

consists of the polymer (A) which has a urethane bond, and polyfunctional (meta) acrylate (B) in the molecule which the drying-oil denaturation epoxy ester and the isocyanate compound which denaturalized with the vinyl polymerization object are made to react, and is obtained. 50 - 99.5 % of the weight (weight % shows henceforth) of at least one sort of monomers chosen from mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester and alkenylbenzene under existence of the epoxy ester of a dry fatty acid, 0.5 - 20% of mono-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, The compound (A) and polyfunctional (meta) acrylate compound (B) which the isocyanate compound was made to react to the drying-oil denaturation epoxy ester which denaturalized with the vinyl polymerization object which is made to carry out the polymerization of the 0 - 30% of the mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester, and is acquired, and were obtained It combines.

[0007] The above (A) The weight rate of / (B) is an ultraviolet curing mold resin constituent with 85 / 15 - 45/55, and the thing that are 70 / 30 - 60/40 preferably desirable in order to maintain hardenability and viscosity. Even if it performs the reaction with an isocyanate compound after the polymerization reaction of drying-oil denaturation epoxy ester, you may carry out here, after mixing a polyfunctional (meta) acrylate compound (B) to the above-mentioned epoxy ester. Both the components that constitute this constituent are excellent in compatibility, and the preservation stability of constituent itself is also excellent. As main applications, a coating and ink are mentioned, and when it uses as resin for water-less lithographic ink used especially widely in recent years, there are the descriptions, such as excelling in greasing-proof nature.

[0008] Although drying-oil fatty-acid structure is included in the drying-oil fatty-acid denaturation epoxy ester which is a raw material, the object is for making these raw materials participate in the polymerization reaction in an after process. And the making raw material resin participate in the polymerization reaction in an after process more positively object, other unsaturated bonds which do not originate in drying-oil fatty-acid structure can be introduced into resin. Although a maleic acid (anhydrous) and a fumaric acid are the most desirable as an introductory raw material of this unsaturated bond, an itaconic acid, a tetrahydro (anhydrous) phthalic acid, etc. can be used. The desirable rate of occupying to the raw material resin of these installation raw material is 1 - 8% of range from the point of graft efficiency and gelation prevention.

[0009] The drying-oil fatty-acid denaturation epoxy ester which is a raw material esterifies poly epoxide by the well-known approach with a drying-oil fatty acid, for example, a linseed oil fatty acid, a safflower oil fatty acid, a dehydration castor oil fatty acid, talloil fatty acid, etc., and a fatty-acid content is 30 - 70% preferably 10 to 80%. Although the bisphenol mold diepoxide which is the resultant of epichlorohydrin (methyl) and bisphenol A is the most desirable as poly epoxide used for manufacture of epoxy ester, ester mold diepoxide, such as aliphatic series ether mold diepoxide, such as *************-**** (methyl) glycidyl ether and *******************-**** (methyl) glycidyl ether, JI (methyl) glycidyl phthalate, and JI (methyl) glycidyl tetrahydro phthalate, can also be used.

[0010] Under existence of these epoxy ester, the polymerization of the 0 - 20% is carried out preferably [it is / 50 - 99.5% of at least one sort of monomers chosen from mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester and alkenylbenzene / desirable, is / 65 - 95%, and 0.5 - 20% of mono-ethylene nature unsaturated carboxylic acid / desirable, and / 5 - 15%, and 0 - 30% of mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester]. that time -- the activity polymerization rate of the above-mentioned resin and monomers -- usually -- 90 / 10 - 20/80, although the range of 70 / 30 - 30/70 is preferably common From the engine-performance side of the ink using this invention constituent, and a formation paint film, 200 or less, the solid content acid number of a polymerization reaction product usually so that it may be preferably set to 20-100 It is desirable to decide the above-mentioned operating rate in consideration of the degree of the solid content acid number of activity resin and the content of the ethylene nature unsaturated carboxylic acid in an activity monomer.

[0011] As mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester, there are methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, vinyl acetate, diethyl maleate, etc., for example, and there are styrene, vinyltoluene, etc. as alkenylbenzene, for example. There are an acrylic acid (meta), a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, etc. in the example of ethylene nature unsaturated carboxylic acid, and these are the things for improvement in the stability of this invention constituent. Moreover, there are 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. in the example of mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyl alkyl ester.

[0012] A polymerization reaction makes a polymerization catalyst placed between predetermined raw materials, and is attained by heating at 60-140 degrees C. As a polymerization catalyst, benzoyl peroxide, t-BUCHIRUPA-benzoKISHIE-TO, di-t-butyl peroxide, t-butylperoxy2-ethylhexanoate, a cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitril, etc. can be used, for example. Good solvents, such as aromatic series, ester, a ketone, glycol ether, and glycol ester, can be used for the organic solvent used during a polymerization reaction. Since the amount of [which was used for the polymerization reaction here] solvent becomes unnecessary depending on an application, it can also remove according to processes, such as reduced pressure distilling off. Resin [that it is still more nearly structurally tough and hyperviscosity] can be obtained by making an isocyanate compound react to the resin obtained in this way with a number of equivalent to a hydroxyl group with 1 / 2 - 1/20, and the reaction temperature of 75-95 degrees C, and urethane-izing.

[0013] Although each thing these very thing is well-known can be used as this isocyanate compound If it stops to illustrate only a typical thing especially also among them, tolylene diisocyanate, Hydrogenation tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, The hydrogenation diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, xylenediisocyanate, Trimethyl xylenediisocyanate, hydrogenation xylenediisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1, 3-screw (alpha and alpha-dimethyl isocyanate methyl) benzene, [0014] It may be aliphatic series [like / cyclohexyl -1, 4-diisocyanate, oxadiazine trione diisocyanate isophorone diisocyanate, or triphenylmethane color diisocyanate], aromatic series, alicyclic G, or tri-isocyanate monomers, and an independent activity or two or more kinds of concomitant use are sufficient as these. Furthermore, also by making activity isocyanate radical content urethane (meta) acrylate, 2-methacryloiloxy-ethyl isocyanate (currant MOI Showa Denko K.K. make), etc. which consist of the reactant of the above-mentioned isocyanate compound and the acrylate (meta) of hydroxyl-group content react to the drying-oil denaturation epoxy ester resin which denaturalized with the above-mentioned vinyl polymerization object on the same conditions, and urethane-izing them again, it is tough and the resin which is hyperviscosity can be obtained.

[0015] As acrylate (meta) of this hydroxyl-group content The thing of well-known common use can be used. As the example 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 3-hydroxy butyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Or there is a ring breakage reactant of a glycidyl methacrylate-(meta) acrylic-acid addition product, an acrylate compound with the above-mentioned hydroxyl group (meta), and the Epsilon caprolactone etc.

[0016] If an example is given as the above-mentioned polyfunctional (meta) acrylate compound (B) here Ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol (meta) acrylate, 1,4-butanediol (meta) acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, Diethylene-glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol di(meth) acrylate, Dipropylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene-glycol di(meth)acrylate, Trimethylol propane TORI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, Pentaerythritol TORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, It is the acrylic ester ghost of the polyol which comes to carry out ring breakage addition of ethyleneoxide and the propylene oxide at the acrylate (meta) of polyhydric alcohol, such as ditrimethylolpropanetetraacrylate and a glycerol, and these etc.

[0017] the polymer (A) which has a urethane bond in the molecule which this invention constituent makes the drying-oil denaturation epoxy ester and the isocyanate compound which denaturalized with the above-mentioned vinyl polymerization object react, and is obtained, and the thing which consists of a polyfunctional (meta) acrylate compound (B) -- it is -- the rate of (A)/(B) -- a solid content weight ratio -- usually -- 85 / 15 - 45/55 -- the range of 70 / 30 - 60/40 is preferably suitable. Although the obtained ultraviolet curing mold resin can be stiffened by irradiating ultraviolet rays with the black light

usually used, it can speed up a cure rate by generally using a photoinitiator or a photosensitizer.
[0018] As the photoinitiator used for such an object, and a photosensitizer, each of photoinitiators currently generally used and photosensitizers can be used. For example, as a photoinitiator, acetophenones, a benzophenone, a Michler's ketone, benzyl, benzoyl benzoate, a benzoin, benzoin ether, benzyl dimethyl ketal, alpha-ASHIROKI SIMM ester, thioxan tons, Anthraquinone and its derivative, acyl phosphine oxide, its derivative, etc. are mentioned. Moreover, as a photosensitizer, amines, ureas, a sulfur compound, nitril, phosphorus compounds, a nitride, a chlorine compound, etc. are mentioned, for example.
[0019] Although the amount of one sort chosen from these etc. or several sorts of photoinitiators or the photosensitizer used changes also with applications of the resin to be used, generally 1-5 section mixing is preferably carried out the 0.5 to 10 section to the resin section 100. moreover -- as for example, the resin for ink -- the resin 100 section -- receiving -- a photoinitiator -- it is desirable to use the two to 20 section preferably the one to 45 section.
[0020]
[Example] Next, in order to explain this invention still more concretely, an example is shown below. Among an example, the "section" expresses the weight section and weight % is expressed"%."
[0021] (Example 1 of reference composition) The safflower oil fatty-acid 200 section, the Epiclon 1050 (bisphenol mold diepoxide by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 200 section, and the fumaric-acid 5 section were heated at 200 degrees C under existence of inert gas for 8 hours, and the epoxy ester of the solid content acid number 20 was obtained. The mixture which added the butyl-cellosolve 70 section to the 100 sections was kept at 100 degrees C, and the mixture of the benzoyl peroxide 2 section, the ethyl methacrylate 20 section, the vinyltoluene 23 section, and the methacrylic-acid 7 section was gradually dropped at this, after maintaining at this temperature for after [dropping termination] 4 hours, it cooled, and the drying-oil denaturation epoxy ester resin which denaturalized with the vinyl polymerization object was obtained.
[0022] (Example 2 of reference composition) The linseed oil fatty-acid 70 section, the Epiclon 4050 (bisphenol mold diepoxide by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 120 section, and the maleic-anhydride 12 section were heated at 180 degrees C under existence of inert gas for 10 hours, and the epoxy ester of the solid content acid number 23 was obtained. Keeping the mixture which added the butyl-acetate 70 section to the 100 sections at 80 degrees C, the mixture of the alpha-alpha'-azobisisobutyronitril 1 section, the styrene 70 section, the methyl methacrylate 20 section, and the methacrylic-acid 10 section was dropped there gradually, after maintaining at this temperature for after [dropping termination] 3 hours, it cooled, and the drying-oil denaturation epoxy ester resin which denaturalized with the vinyl polymerization object was obtained.
[0023] (Example 1) Desolventization was performed until it became 97% of nonvolatile matters, carrying out reduced pressure temperature up of the drying-oil denaturation epoxy ester resin which denaturalized with the vinyl polymerization object acquired in the example 1 of reference composition to 130 degrees C, the temperature was lowered to 110 more degrees C, and the Photomer 4072 (3 organic-functions acrylate by Sannopuko, Inc.) 50 section was added to the 100 sections, and stirring mixing was carried out. The temperature was lowered to 90 more degrees C, the tolylene diisocyanate 0.8 section was dropped gradually, and the resin constituent (1) was obtained.
[0024] (Example 2) The resin constituent (1) 70 section obtained in the example 1, the IRUGA cure 651 (photopolymerization initiator by Ciba-Geigy Japan, Inc.) 8 section, the first gene bull-5380 (phthalocyanine system organic pigment by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 15 section, the TSF-451-10(organopolysiloxane by Toshiba Silicone, Inc.) 5 section, the hydroquinone 0.1 section, and the calcium-carbonate impalpable powder 2 section were kneaded in 3 roll mills, and Ink I was obtained.
[0025] (Example 3) Desolventization was performed until it became 99% of nonvolatile matters, carrying out reduced pressure temperature up of the resin obtained in the example 2 of reference composition to 130 degrees C, the temperature was lowered to 100 more degrees C, and the ARONIKKUSU M-309 (3 organic-functions acrylate by Toagosei chemistry incorporated company) 30 section was added to the 100 sections, and stirring mixing was carried out. The temperature was lowered

to 80 more degrees C, the TPA-10 (urethane compound by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 3.0 section was dropped gradually, and the resin constituent (2) was obtained.

[0026] (Example 4) the resin constituent (2) 65 section obtained in the example 3, the IRUGA cure 184 (photopolymerization initiator by Ciba-Geigy Japan, Inc.) 8 section, and the Simla-brilliant carmine 6B 233 (AZORE-KI and beta-oxynaphthoic acid system organic pigment by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 17 section -- yes, the wax 320P(polyethylene wax by Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.)8 section, the hydroquinone 0.1 section, and the alumina impalpable powder 2 section were kneaded in 3 roll mills, and Ink II was obtained.

[0027] (Example 1 of a comparison) The acrylic-acid 74 section was made to react to the bisphenol A mold epoxy resin 200 section of molecular weight 380 at 100 degrees C under existence of the METOKINON 0.08 section and the triphenyl phosphine 1.4 section for 10 hours, and the epoxy acrylate resin constituent (3) of the solid content acid number 1.5 was obtained. Furthermore, it obtained ink III like the example 2 except having changed the resin constituent (1) of Ink I into the resin constituent (3) obtained here.

[0028] (Example 2 of a comparison) The epoxy acrylate resin of the solid content acid number 4 which the acrylic-acid 61 section was made to react to the epoxy resin 200 section of polio-RUE-TERUTAIPU of molecular weight 470 at 110 degrees C for 4 hours under existence of the METOKINON 0.08 section, the BHT SUWANOKKUSU 1.4 section, and the triphenyl phosphine 1.1 section, and was obtained was lowered to 90 degrees C, and the 30 sections, in addition a resin constituent (4) were obtained for ARONIKKUSU M-309 in the 100 sections. Furthermore, Ink IV was obtained like the example 4 except having changed the resin constituent (2) of Ink II into the resin constituent (4) obtained here.

[0029] (Example 5) 26 degrees C of the approach, i.e., the equipment temperature, of the following [assessment / of the greasing-proof nature of the obtained ink] using an inkometer (made in an incorporated company Oriental energy machine factory) are fixed, the inkometer rotational frequency is raised gradually, and it carried out by the approach of evaluating a rotational frequency when a greasing is lost in the lithography non-streak section as a CRI value (Critical Rotation Index; critical rotation index). It means in dirt that it is pile ink, so that according to the exam approach it is desirable for a greasing not to occur at a low rotational frequency, either, namely, a CRI value is small.

[0030] ** Carry out constant temperature of the three roll surfaces of an inkometer to 26 degrees C.

** Attach water-less lithography (what has a certain image pattern) on a top roll with a double-sided tape (die length of 250mm, width of face of 5mm).

**1. Put ink of 32 ml on a vibration roll, where a top roll is removed from a metal roll, rotate a metal roll, and attach ink to homogeneity.

**10r.p. Raise the rotational frequency every [m], put a top roll on a metal roll about 5 seconds for every number of revolutions, and attach ink to a printing plate.

** Ink stops adhering to the version top non-streak section with lifting of a rotational frequency.

[0031] Although the greasing happened also in 1000r.p.m in the example ink III of a comparison, and Ink IV as a result of measuring about each ink, about Ink I and Ink II of an example, CRI value 250r.p.m and a good value were both shown, and excelling in greasing-proof nature became clear.

[0032]

[Effect of the Invention] Ink engine performance, such as greasing-proof nature, is improved substantially, and an ultraviolet curing mold resin constituent useful at **** usable also as an object for coatings can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] The ultraviolet curing mold resin constituent which consists of the polymer (A) which has a urethane bond, and a polyfunctional (meta) acrylate compound (B) in the molecule which the drying-oil denaturation epoxy ester and the isocyanate compound which denaturalized with the vinyl polymerization object are made to react, and is obtained.
[Claim 2] The ultraviolet-curing mold resin constituent given in the 1st term of a claim which is drying-oil denaturation epoxy ester which denaturalized with the vinyl-polymerization object with which the drying-oil denaturation epoxy ester which denaturalized with the vinyl-polymerization object carries out the polymerization of 50 - 99.5 % of the weight of at least one sort of monomers and 0.5 - 20 % of the weight of mono-ethylene nature unsaturated carboxylic acid chosen from mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester and alkenylbenzene, and the 0 - 30 % of the weight of the mono-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester, and changes under existence of the epoxy ester of a dry fatty acid.
[Claim 3] The ultraviolet curing mold resin constituent characterized by making an ultraviolet curing mold resin constituent given in the 1st term of a claim contain a photoinitiator or a photosensitizer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) **公開特許公報（Ａ）**

(11)特許出願公開番号

特開平5－271367

(43)公開日　平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.^{5}	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 299/06	MRW	7442－4J		
2/48	MDK	7442－4J		
299/00	MRN	7442－4J		
C08L 75/14	NGA	8620－4J		
C09D 11/10	PTU	7415－4J		

審査請求　未請求　請求項の数3(全 5 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平4－73956

(22)出願日　平成4年(1992)3月30日

(71)出願人　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者　福島　奈緒美
千葉県市原市辰巳台東4－4－648
(72)発明者　一ノ瀬　栄寿
千葉県市原市辰巳台西3－12－137
(72)発明者　阿部　庸一
千葉県市原市君塚5丁目23－8－201号
(72)発明者　石川　英宣
千葉県市原市若宮6－5－4
(74)代理人　弁理士　髙橋　勝利

(54)【発明の名称】　紫外線硬化型樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】　ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー（Ａ）と多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）から成る紫外線硬化型樹脂組成物。

【効果】　本発明は、耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な紫外線硬化型樹脂組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー（Ａ）と多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）から成る紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項２】　ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルが、乾性脂肪酸のエポキシエステルの存在下で、モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアルケニルベンゼンから選ばれる少なくとも１種のモノマー－５０～９９．５重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸０．５～２０重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル０～３０重量%を重合させて成るビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルである請求項第１項記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項３】　請求項第１項記載の紫外線硬化型樹脂組成物に光開始剤または光増感剤を含有させることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線照射により反応硬化する塗料用、インキ用、特に湿し水を使用しない平版印刷インキ用に利用できる樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】印刷方式の主流を占めている平版印刷は、湿し水を用いることによる多くの問題を抱えている。このため、近年湿し水を全く使わず、シリコンゴムを非画線部として利用する水無し平版印刷が注目を集めている。水無し平版印刷用インキとしては、従来から油性インキが数多く使われているが、この油性インキの使用は棒積みのためのパウダーが必要であり、また速硬化性では無いために、後加工等はすぐにはできない等の欠点がある。紫外線照射により瞬時に反応硬化する平版印刷用紫外線硬化型インキが上記平版印刷用油性インキの持つ欠点を解消するものとして、特にプラスチックシート、表面処理紙等の非吸収体素材を被印刷体とする分野で需要が拡大しつつある。

【０００３】しかし、このような紫外線硬化型インキを用いても汚れのない印刷物を安定して得ることは難しく、従来の紫外線硬化型インキにシリコン、シリコンアクリレートまたはシリコン変性樹脂を添加する方法（特開昭５７－４９０７３、５７－６０３９４、６４－３１８７９、６４－３８４８６）、高沸点溶剤あるいは石油系溶剤を添加する方法（特開昭６３－２８０７８２、特開平１－１１５９７４）、特定の架橋構造を有する樹脂成分を用いる方法（特開昭６１－２３９９８２、６４－４０５８１）等が提案されている。ところが、これらのインキにおいては、印刷インキに必要とされるレオロジー特性、紫外線硬化性、硬化皮膜に要求される接着、強度、臭気等の諸物性のいずれかが阻害されるという問題があり、より品質の優れたインキの開発が要望されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来インキの問題点、特に耐地汚れ性に優れたインキ用、並びに塗料用にも使用できる紫外線硬化型樹脂組成物を提供するためになされたものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前述したような状況に鑑み、尚且つ、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な新規にて有用なる紫外線硬化型樹脂組成物を提供しうることを見い出して、本発明を完成するに至った。

【０００６】

【構成】即ち、本発明はビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー（Ａ）と多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）から成る紫外線硬化型樹脂組成物であり、乾性脂肪酸のエポキシエステルの存在下で、モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアルケニルベンゼンから選ばれる少なくとも１種のモノマー－５０～９９．５重量%（以後重量%で示す）、モノエチレン性不飽和カルボン酸０．５～２０%、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル０～３０%を重合させて得られるビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルにイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物（Ａ）と多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）を組み合わせるものである。

【０００７】上記（Ａ）／（Ｂ）の重量割合は８５／１５～４５／５５、好ましくは７０／３０～６０／４０であるものが、硬化性及び粘度を保つために好ましい紫外線硬化型樹脂組成物である。ここでイソシアネート化合物との反応は、乾性油変性エポキシエステルの重合反応後に行っても、上記エポキシエステルに多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）を混合した後に行っても良い。かかる組成物を構成する両成分は相溶性に優れており、組成物それ自体の保存安定性も優れている。主な用途としては、塗料、インキが挙げられ、特に近年広く用いられている水無し平版インキ用樹脂として用いた場合、耐地汚れ性に優れるなどの特徴がある。

【０００８】原料である乾性油脂肪酸変性エポキシエステルには、乾性油脂肪酸構造が含まれているが、その目的は、後工程での重合反応にこれら原料を関与させるためである。そして後工程での重合反応に原料樹脂をより積極的に関与させる目的で、乾性油脂肪酸構造に起因しない他の不飽和結合を樹脂中に導入することができる。

かかる不飽和結合の導入原料として最も好ましいのは、（無水）マレイン酸、フマル酸であるが、その他にイタコン酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸等も使用できる。これら導入原料の原料樹脂に占める好ましい割合はグラフト効率及びゲル化防止の点から１～８％の範囲である。

【０００９】原料である乾性油脂肪酸変性エポキシエステルは、ポリエポキシドを乾性油脂肪酸例えば亜麻仁油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、トール油脂肪酸等により周知の方法でエステル化したものであって、脂肪酸含有量は１０～８０％、好ましくは３０～７０％である。エポキシエステルの製造に使用するポリエポキシドとしては、（メチル）エピクロルヒドリンとビスフェノールＡとの反応生成物であるビスフェノール型ジエポキシドが最も好ましいが、その他にエチレングリコールジ（メチル）グリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジ（メチル）グリシジルエーテル等の脂肪族エーテル型ジエポキシド、ジ（メチル）グリシジルフタレート、ジ（メチル）グリシジルテトラヒドロフタレート等のエステル型ジエポキシドも使用することができる。

【００１０】これらエポキシエステルの存在下で、モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアルケニルベンゼンから選ばれる少なくとも１種の単量体５０～９９．５％好ましくは６５～９５％、モノエチレン性不飽和カルボン酸０．５～２０％好ましくは５～１５％、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル０～３０％好ましくは０～２０％を重合させる。その際上記樹脂とモノマー類との使用重合割合は、通常９０／１０～２０／８０好ましくは７０／３０～３０／７０の範囲が一般的であるが、本発明組成物を用いたインキ及び形成塗膜の性能面から、重合反応生成物の固形分酸価が通常２００以下、好ましくは２０～１００になるように、使用樹脂の固形分酸価の度合、使用モノマー中のエチレン性不飽和カルボン酸の含有率を考慮して上記の使用割合を決めるのが好ましい。

【００１１】モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ビニルアセテート、ジエチルマレエート等があり、アルケニルベンゼンとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン等がある。エチレン性不飽和カルボン酸の例には、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等があり、これらは本発明組成物の安定性の向上のためのものである。またモノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシルアルキルエステルの例には２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等がある。

【００１２】重合反応は、所定の原料に重合触媒を介在させ、６０～１４０℃に加熱することにより達成される。重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーベンゾキシエート、ジーｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシー２－エチルヘキサノエート、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が使用できる。重合反応中に用いる有機溶剤には、芳香族、エステル、ケトン、グリコールエーテル、グリコールエステル等の良溶媒を用いることができる。ここで重合反応に用いた溶剤分は用途によっては不要となるので、減圧留去等の工程により取り除くこともできる。かくして得られた樹脂にイソシアネート化合物を水酸基に対し当量数で１／２～１／２０、反応温度７５～９５℃で反応させ、ウレタン化することにより、更に構造的にも強靭で高粘度な樹脂を得ることができる。

【００１３】かかるイソシアネート化合物としては、それら自体が公知であるようなものは、いずれも使用し得るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するに留めれば、トリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、水添ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、１，３－ビス（α，α－ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン、

【００１４】シクロヘキシル－１，４－ジイソシアネート、オキサジアジントリオンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートもしくはトリフェニルメタンジイソシアネートの如き、脂肪族、芳香族または脂環式ジーないしはトリイソシアネートモノマー類等であり、これらは単独使用でも、２種類以上の併用でも良い。更にまた、上記のイソシアネート化合物と水酸基含有の（メタ）アクリレートとの反応物から成る活性イソシアネート基含有ウレタン（メタ）アクリレート、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズＭＯＩ昭和電工社製）等を上記のビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂に、同様の条件で反応させ、ウレタン化することによっても、強靭で高粘度である樹脂を得ることができる。

【００１５】かかる水酸基含有の（メタ）アクリレートとしては、公知慣用のものが使用でき、その例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メ

タ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、またはグリシジルメタクリレート−（メタ）アクリル酸付加物、上記水酸基をもつ（メタ）アクリレート化合物とイプシロンカプロラクトンとの開環反応物等がある。

【００１６】ここで上記の多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）として例を挙げれば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（メタ）アクリレート、１，４−ブタンジオール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリン等の多価アルコールの（メタ）アクリレート及びこれらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドを開環付加してなるポリオールのアクリル酸エステル化物等である。

【００１７】本発明組成物は、上記したビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を持つポリマー（Ａ）と多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）とから成るものであって、（Ａ）／（Ｂ）の割合は固形分重量比で通常８５／１５〜４５／５５好ましくは７０／３０〜６０／４０の範囲が適当である。得られた紫外線硬化型樹脂は、通常用いられる紫外線照射装置により紫外線を照射することによって硬化させることができるが、一般に光開始剤または光増感剤を用いることにより、硬化速度を速めることができる。

【００１８】このような目的に用いられる光開始剤、光増感剤としては、一般に使用されている光開始剤、光増感剤はいずれも使用することができる。例えば、光開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、α−アシロキシムエステル、チオキサントン類、アンスラキノン類及びその誘導体、アシルホスフィンオキシド及びその誘導体等が挙げられる。また光増感剤としては、例えばアミン類、尿素類、イオウ化合物、ニトリル類、リン化合物、窒素化合物、塩素化合物等が挙げられる。

【００１９】これら等から選ばれる１種または数種の光開始剤または光増感剤の使用量は使用する樹脂の用途によっても異なるが、一般に樹脂部１００に対して、０．５〜１０部、好ましくは1〜5部混合する。また例えば、インキ用樹脂としては、樹脂１００部に対して、光開始剤1〜４５部、好ましくは2〜２０部を使用することが好ましい。

【００２０】

【実施例】次に本発明を更に具体的に説明するために以下に実施例を示す。例中「部」は重量部、「％」は重量％を表わす。

【００２１】（参考合成例1）サフラワー油脂肪酸２００部、エピクロン１０５０（大日本インキ化学工業株式会社製のビスフェノール型ジエポキシド）２００部、フマル酸5部を不活性ガスの存在下、２００℃で8時間加熱して固形分酸価２０のエポキシエステルを得た。その１００部にブチルセロソルブ７０部を加えた混合物を１００℃に保ち、これにベンゾイルパーオキサイド2部、エチルメタクリレート２０部、ビニルトルエン２３部、メタクリル酸7部の混合物を徐々に滴下し、滴下終了後4時間同温度に保ってから冷却し、ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を得た。

【００２２】（参考合成例2）亜麻仁油脂肪酸７０部、エピクロン４０５０（大日本インキ化学工業株式会社製のビスフェノール型ジエポキシド）１２０部、無水マレイン酸１２部を不活性ガスの存在下で１８０℃で１０時間加熱して固形分酸価２３のエポキシエステルを得た。その１００部に酢酸ブチル７０部を加えた混合物を８０℃に保ちながら、そこへα・α’−アゾビスイソブチロニトリル1部、スチレン７０部、メチルメタクリレート２０部、メタクリル酸１０部の混合物を徐々に滴下し、滴下終了後3時間同温度に保ってから冷却し、ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を得た。

【００２３】（実施例1）参考合成例1で得られたビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を１３０℃まで減圧昇温しながら不揮発分９７％になるまで脱溶剤を行い、更に１１０℃まで降温してその１００部にフォトマー−４０７２（サンノプコ株式会社製の3官能アクリレート）５０部を加えて攪拌混合した。更に９０℃まで降温し、トリレンジイソシアネート０．８部を徐々に滴下して樹脂組成物（1）を得た。

【００２４】（実施例2）実施例1で得られた樹脂組成物（1）７０部、イルガキュア６５１（日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤）8部、ファーストゲンブルー−５３８０（大日本インキ化学工業株式会社製のフタロシアニン系有機顔料）１５部、ＴＳＦ−４５１−10（東芝シリコーン株式会社製のオルガノポリシロキサン）5部、ハイドロキノン０．１部及び炭酸カルシウム微粉末2部を3本ロールミルにて混練し、インキＩを得た。

【００２５】（実施例3）参考合成例2で得られた樹脂を１３０℃まで減圧昇温しながら不揮発分９９％になるまで脱溶剤を行い、更に１００℃まで降温してその１００部にアロニックスＭ−３０９（東亜合成化学株式会社

製の3官能アクリレート）３０部を加えて撹拌混合した。更に８０℃まで降温し、ＴＰＡ－１０（大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン化合物）３．０部を徐々に滴下して樹脂組成物（２）を得た。

【００２６】（実施例4）実施例3で得られた樹脂組成物（２）６５部、イルガキュア１８４（日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤）８部、シムラーブリリアントカーミン６Ｂ２３３（大日本インキ化学工業株式会社製のアゾレーキ・β－オキシナフトエ酸系有機顔料）１７部、ハイワックス３２０Ｐ（三井石油化学工業株式会社製のポリエチレンワックス）８部、ハイドロキノン０．１部及びアルミナ微粉末2部を3本ロールミルにて混練し、インキＩＩを得た。

【００２７】（比較例１）分子量３８０のビスフェノールA型エポキシ樹脂２００部にアクリル酸７４部をメトキノン０．０８部、トリフェニルホスフィン１．４部の存在下で１００℃で１０時間反応させ、固形分酸価１．５のエポキシアクリレート樹脂組成物（３）を得た。更に、インキＩの樹脂組成物（１）をここで得られた樹脂組成物（３）に変えたこと以外は実施例２と同様にしてインキＩＩＩ得た。

【００２８】（比較例２）分子量４７０のポリオールエーテルタイプのエポキシ樹脂２００部にアクリル酸６１部をメトキノン０．０８部、BHTスワノックス１．４部、トリフェニルホスフィン１．１部の存在下で１１０℃で4時間反応させて得られた固形分酸価4のエポキシアクリレート樹脂を９０℃まで降温し、その１００部にアロニックスM－３０９を３０部加えて樹脂組成物（４）を得た。更に、インキＩＩの樹脂組成物（２）をここで得られた樹脂組成物（４）に変えたこと以外は実施例4と同様にしてインキＩＶを得た。

【００２９】（実施例５）得られたインキの耐地汚れ性の評価をインコメーター（株式会社東洋精機製作所製）を用いる下記の方法、即ち、装置温度を２６℃、一定にして、インコメーター回転数を次第に上げていき、平版非画線部に地汚れのなくなった時の回転数をＣＲＩ値（Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｒｏｔａｔｉｏｎ　Ｉｎｄｅｘ；臨界回転指数）として評価する方法により行った。本試験方法によれば、低い回転数でも地汚れが発生しないことが望ましく、即ち、ＣＲＩ値が小さいほど、汚れにくいインキであることを意味する。

【００３０】①インコメーターの3本のロール表面を２６℃に恒温する。
②トップロール上に水無し平版（ある画像パターンを有するもの）を両面テープ（長さ２５０ｍｍ、幅5ｍｍ）にて取り付ける。
③１．３２ｍｌのインキをバイブレーションロール上に乗せ、トップロールを金属ロールから外した状態で金属ロールを回転させてインキを均一に付ける。
④１０ｒ．ｐ．ｍずつ回転数を上げていき、各回転数ごとにトップロールを金属ロールに５秒程度乗せて版面にインキを付ける。
⑤回転数の上昇に伴い版上非画線部にインキが付着しなくなる。

【００３１】各々のインキについて測定を行った結果、比較例インキＩＩＩ、インキＩＶでは、１０００ｒ．ｐ．ｍにおいても地汚れが起こったが、実施例のインキＩ、インキＩＩについては、共にＣＲＩ値２５０ｒ．ｐ．ｍと良好な値を示し、耐地汚れ性に優れていることが明らかになった。

【００３２】

【発明の効果】耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な新規にて有用なる紫外線硬化型樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.^{5}	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09D 175/04	PHR	8620－4J		